

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-298836

(43)Dat of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl. H01M 4/04  
B22F 3/02  
B22F 3/035  
B22F 5/00  
C22C 33/02  
H01M 4/02  
H01M 4/38  
H01M 10/40  
// C22C 9/02  
C22C 11/02  
C22C 13/00  
C22C 14/00  
C22C 19/03  
C22C 19/07  
C22C 28/00  
C22C 38/00

(21)Application number : 2001-103123

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

AIZAWA TATSUHIKO

(22)Date of filing : 02.04.2001

(72)Inventor : AIZAWA TATSUHIKO

SATO TOSHITADA

NAKAMOTO TAKAYUKI

SHIMAMURA HARUNARI

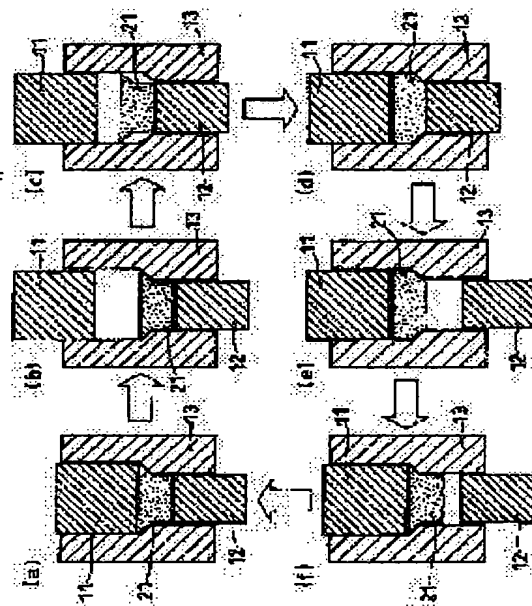
OKAMURA KAZUHIRO

## (54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND ITS PRODUCING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently provide a negative electrode material, having a less content of residual raw material and a more uniform composition than conventional and a nonaqueous electrolyte secondary battery, having high capacity and superior cycle property.

SOLUTION: The compression and extrusion of a raw material, containing at least two types selected from groups consisting of a metal element and a semi-metal element are repeated in metal molds to produce an alloy from the powder raw material, which is used as the negative electrode material for the nonaqueous electrolyte secondary battery. As the metal molds used, an external metal mold having a columnar inner space wider at its midway, a columnar metal mold A to be fitted to a wider side of the inner space, so as to be movable up and down and a columnar metal mold B to be fitted to a narrower side of the inner space is used so as to be movable in the vertical directions.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-298836

(P2002-298836A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M	4/04	H 0 1 M 4/04	A 4 K 0 1 8
B 2 2 F	3/02	B 2 2 F 3/02	A 5 H 0 2 9
	3/035	3/035	D 5 H 0 5 0
	5/00	5/00	K
C 2 2 C	33/02	C 2 2 C 33/02	Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-103123(P2001-103123)

(22) 出願日 平成13年4月2日 (2001. 4. 2)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 501133236

相澤 龍彦

東京都狛江市岩戸北2-5-5

(72) 発明者 相澤 龍彦

東京都狛江市岩戸北2-5-5

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

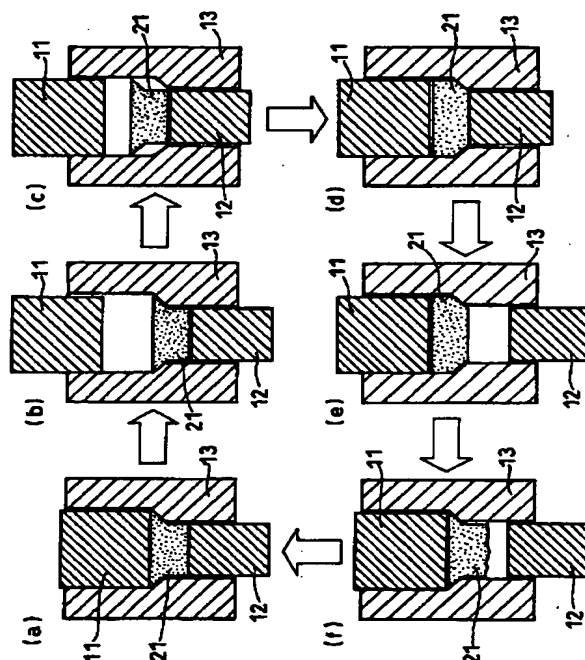
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材料およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 残存原料の含有量が少なく、かつ、均一な組成の従来にない負極材料を効率よく提供する。高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 金属元素および半金属元素よりなる群から選ばれた少なくとも2種を含む原料の圧縮と押し出しを金型内で繰り返すことにより、粉末状の原料から合金を製造し、その合金を非水電解質二次電池の負極材料として用いる。前記金型としては、途中から広くなる柱状の内部空間を有する外部金型と、前記内部空間の広い側に上下動自在に嵌合する柱状金型Aと、前記内部空間の狭い側に上下動自在に嵌合する柱状金型Bを用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属元素および半金属元素よりなる群から選ばれた少なくとも2種を含む粉末原料の圧縮と押し出しを金型内で繰り返すことにより、粉末原料から合金を得る工程を有する非水電解質二次電池用負極材料の製造法。

【請求項2】 前記金型は、途中から広くなる柱状の内部空間を有する外部金型と、前記内部空間の広い側に上下動自在に嵌合する柱状金型Aと、前記内部空間の狭い側に上下動自在に嵌合する柱状金型Bとからなる請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造法。

【請求項3】 (1) 前記内部空間の狭い側で、前記2つの柱状金型により原料を圧縮する工程、(2) 柱状金型Aを後退させて、柱状金型Bにより前記内部空間の広い側に原料を押し上げる工程、(3) 前記内部空間の広い側で、前記2つの柱状金型により原料を圧縮する工程、および(4) 柱状金型Bを後退させて、柱状金型Aにより前記内部空間の狭い側に原料を押し出す工程、を順次に繰り返し行う請求項2記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造法。

【請求項4】 前記原料は、2族～11族の金属元素から選ばれた少なくとも1種および13族～15族の金属元素または半金属元素から選ばれた少なくとも1種を含む請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造法。

【請求項5】 前記合金の組成は、 $\text{Fe}_2\text{Sn}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Sn}$ 、 $\text{Ti}_6\text{Sn}_5$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{Sn}$ 、 $\text{NiSn}_2$ 、 $\text{FeCuSn}$ 、 $\text{NiSi}_2$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{TiAl}$ 、 $\text{NiIn}_2$ および $\text{Mg}_2\text{Pb}$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造法。

【請求項6】 請求項1記載の方法で製造された非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項7】 請求項6記載の非水電解質二次電池用負極材料からなる負極、リチウムを電気化学的に吸蔵・放出可能な正極および前記正極と負極との間に介在する非水電解質を有する非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水電解質二次電池用負極材料およびその製造法ならびに非水電解質二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウムまたはリチウム化合物からなる負極を有する非水電解質二次電池は、高電圧および高エネルギー密度を有することから、多くの研究が行われている。従来、非水電解質二次電池の正極活物質には、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ などの遷移金属酸化物やカルコゲン化合物が用いられている。これらは電気

化学的にリチウムを吸蔵・放出することができる。

【0003】 一方、負極活物質としては、金属リチウムが検討されてきたが、充電時に金属リチウムの表面に樹枝状のリチウムが析出し、これが正極と接して内部短絡を起こしたり、電池の充放電効率が低下するという問題がある。そこで、金属リチウムよりも容量は小さいが、リチウムを電気化学的に吸蔵・放出することができる黒鉛を負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池が実用化されている。

【0004】 しかし、黒鉛の実用容量は $350\text{mAh/g}$ であり、理論容量( $372\text{mAh/g}$ )に近い点では優れているが、その真密度は $2.2\text{g/cm}^3$ と小さい。従って、黒鉛を活物質とする負極の高容量化には限界がある。そこで、体積あたりの容量が大きい合金材料を負極に用いることにより、電池を高容量化する試みがなされているが、従来の合金材料を用いた負極は短寿命になるという問題がある。

【0005】 合金材料の製造方法としては、メカニカルアロイング法(MA法)が盛んに研究されている。なかでもボールミルを用いて合金材料を合成するボールミル法が主流である。ボールミル法によると、原料は、回転する容器内で混合されるとともにボール-ボール間および容器内壁-ボール間に挟まれて繰り返し冷間圧延される。その結果、リチウムに対して電気化学的に活性な物質と不活性な物質とが微細に混在した合金粒子を得ることができる。得られた合金粒子は、従来の合金材料の劣化の要因であったリチウムの吸蔵・放出にともなう活物質の膨張・収縮が起こりにくく、負極活物質として良好な特性を示す。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ボールミル法においては、ボールや容器内壁と原料との衝突頻度等により、原料の合金化の程度が左右される。そのため、合金化が不均一に進行し、生成物の物性にばらつきが生じたり、微粉化されて比表面積が大きくなった原料粉末が残存することが多い。 $\text{Sn}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ などの活性の高い原料が残存すると、これが非水電解質などと反応し、電池使用時に二酸化炭素などのガスが発生するという問題がある。

【0007】 また、合金化の過程で原料や合金がボールや容器内壁に付着することがある。特に、原料に強力な負荷をかける遊星ボールミル、振動ミル、アトライタなどを用いる場合、原料や合金は強固に容器内壁等に付着するため、生成物の回収が困難となる。

【0008】 本発明は、以上に鑑み、残存原料の含有量が少なく、かつ、均一な組成の従来にない負極材料を効率よく得ることを目的とする。本発明は、また、その負極材料を用いることにより、高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属元素および半金属元素よりなる群から選ばれた少なくとも2種を含む原料の圧縮と押し出しを金型内で繰り返すことにより、粉末状の原料から合金を得る工程を有する非水電解質二次電池用負極材料の製造法に関する。

【0010】前記金型は、途中から広くなる柱状の内部空間を有する外部金型と、前記内部空間の広い側に上下動自在に嵌合する柱状金型Aと、前記内部空間の狭い側に上下動自在に嵌合する柱状金型Bとからなることが有効である。

【0011】この場合、(1)前記内部空間の狭い側で、前記2つの柱状金型で原料を圧縮する工程、(2)柱状金型Aを後退させて、柱状金型Bにより前記内部空間の広い側に原料を押し上げる工程、(3)前記内部空間の広い側で、前記2つの柱状金型で原料を圧縮する工程、および(4)柱状金型Bを後退させて、柱状金型Aにより前記内部空間の狭い側に原料を押し出す工程、を順次に繰り返し行うことが有効である。

【0012】前記原料は、2族～11族の金属元素から選ばれた少なくとも1種および13族～15族の金属元素または半金属元素から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0013】前記合金の組成は、 $\text{Fe}_2\text{Sn}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Sn}$ 、 $\text{Ti}_6\text{Sn}_5$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{Sn}$ 、 $\text{NiSn}_2$ 、 $\text{FeCuSn}$ 、 $\text{NiSi}_2$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{TiAl}$ 、 $\text{NiIn}_2$ および $\text{Mg}_2\text{Pb}$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0014】本発明は、また、前記方法で製造された非水電解質二次電池用負極材料に関する。

【0015】本発明は、さらに、前記負極材料からなる負極、リチウムを電気化学的に吸蔵・放出可能な正極および前記正極と負極との間に介在する非水電解質を有する非水電解質二次電池に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明で採用する合金の合成法は、バルクメカニカルアロイング法として提唱されている方法である。バルクメカニカルアロイング法の詳細については「塑性と加工」(日本塑性加工学会誌、第40巻、第461号(1999-6)、木原、相澤、立澤ら、p. 507-513)に記載されている。本発明の製造法によれば、従来から採用されているボールミル法に比べ、原理的に、材料全体に負荷が伝達される。材料全体に負荷が伝達されるため、反応効率は非常に高い。

【0017】合金を合成するための金型について図1を参照しながら説明する。金型は3つの部品からなる。外部金型13は、途中から横断面積が変化する柱状の内部空間を有する。前記内部空間の広い側には、柱状金型11が上下動自在に嵌合している。また、前記内部空間の狭い側には、柱状金型12が上下動自在に嵌合している。柱状金型11の横断面積は、前記内部空間の広い側

の横断面積とほぼ等しく、柱状金型12の横断面積は、前記内部空間の狭い側の横断面積とほぼ等しくなっている。

【0018】図2に、合金を合成するための一連の工程を示す。(f)～(a)は、前記内部空間の狭い側で、前記2つの柱状金型で原料を圧縮する工程である。この工程では原料に高い圧力をかけることができる。(a)～(b)は、柱状金型11を後退させる工程である。

(b)～(c)は、柱状金型12により前記内部空間の広い側に原料を押し上げる工程である。(c)～(d)は、前記内部空間の広い側で、前記2つの柱状金型で原料を圧縮する工程である。この工程では原料に高い圧力と高い剪断力をかけることができる。(d)～(e)は、柱状金型12を後退させる工程である。(e)～(f)は、柱状金型11により前記内部空間の狭い側に原料を押し出す工程である。この工程では原料に高い剪断力をかけることができる。

【0019】上記一連の工程を繰り返し行うことにより、原料21の全体に負荷が伝達される。反応を十分に進行させる観点から、上記一連の工程は、200回以上繰り返すことが望ましい。この方法で得られた合金は、均質であり、原料粉末の混入などの問題が著しく低減される。このような合金を用いることで、非水電解質二次電池におけるガス発生の問題も解消される。また、この方法によれば、合金をバルク状態で得られるため、回収率が非常に高くなる。

【0020】高容量な電池を与える負極材料を得るためには、原料は、2族～11族の金属元素から選ばれた少なくとも1種および13族～15族の金属元素または半金属元素から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0021】また、高容量かつ長寿命の電池を与える負極を得るためには、原料は、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ および $\text{Cu}$ よりなる群から選択された少なくとも1種と、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ および $\text{Pb}$ よりなる群から選択された少なくとも1種とを含むことが好ましい。なかでも $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ および $\text{Cu}$ よりなる群から選択された少なくとも1種と、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ および $\text{Sn}$ よりなる群から選択された少なくとも1種との組み合わせが、特に好ましい。

【0022】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて詳しく説明する。ただし、本発明は本実施例に限定されるものではない。

【0023】《実施例1》本実施例では、図1に示したような金型11、金型12および金型13を用いた。金型11および金型12は、底面の直径がそれぞれ30mmおよび25mmの円柱状である。また、金型13の内容積は50cm<sup>3</sup>である。所定の金属または半金属の単体粉末原料を所定の割合で金型11と金型12の間に投

入し、上記(a)～(f)からなるサイクルを繰り返して、表1に示す組成の合金を表1に示す時間かけて合成した。粉末原料の使用量は合計30gとした。(f)～(a)および(c)～(d)における2つの圧縮工程では、原料に750kNの上下方向の圧力がかかるように

設定した。1サイクルの工程に要する時間は8.3秒とした。

【0024】

【表1】

実施例						
組成	合成時間 (hr)	原料残存率 (%)	活物質 生成率 (%)	回収率 (%)	初回 放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
Fe <sub>2</sub> Sn	1	18	82	94	520	80
	2	5	95	95	470	91
	4	1	99	91	450	97
Ti <sub>2</sub> Sn	2	3	97	98	490	95
	4	0	100	97	490	99
Ti <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	3	6	94	96	670	95
Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	3	4	96	97	640	89
Co <sub>2</sub> Sn	3	3	97	95	650	93
NiSn <sub>2</sub>	3	5	95	94	630	92
FeCuSn	4	2	98	96	470	96
NiSi <sub>2</sub>	4	6	94	98	790	95
TiSi <sub>2</sub>	3	5	95	97	530	99
TiAl	3	3	97	92	710	94
NiIn <sub>2</sub>	2	0	100	94	590	97
Mg <sub>2</sub> Pb	3	6	94	93	550	96

【0025】実施例1で合成された合金のうち、Ti<sub>2</sub>Snの組成を有する合金粒子断面のSEM写真(i)およびEPMA像(iiおよびiii)をそれぞれ図3に示す。図3は、上記サイクルを2時間繰り返した後の合金の状態である。EPMA像の濃淡は、Sn元素またはTi元素の存在量の違いを示している。(ii)において色の濃い部分にはSnが多く存在し、(iii)において濃い部分にはTiが多く存在している。(ii)および(iii)のEPMA像では濃淡が均一に現れていることから、実施例1で得られた合金には残存原料が含まれておらず、均質な合金が得られることがわかる。(i)のSEM写真からも合金が均質であることが示唆される。

【0026】《比較例1》所定の金属または半金属の単体粉末原料を所定の割合で用い、表2に示す組成の合金をボールミル法で表2に示す時間かけて合成した。ボールミル法では、粉末原料を内容積500cm<sup>3</sup>のステンレス鋼製ポットミルとステンレス鋼製のボールを使用した。ポットミルには、アルゴン雰囲気下、ボール100重量部あたり1重量部の粉末原料を投入した。粉末原料の使用量は20gであった。そして、アルゴンをミル内部に流通させながら60rpmの回転率でポットミルを回転させた。

【0027】

【表2】

比較例						
組成	合成時間 (hr)	原料残存率 (%)	活物質 生成率 (%)	回収率 (%)	初回 放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
Fe <sub>2</sub> Sn	240	26	74	53	580	68
	480	13	87	42	490	81
Ti <sub>2</sub> Sn	360	18	82	47	610	73
	720	10	90	39	530	86
Ti <sub>9</sub> Sn <sub>5</sub>	360	21	79	40	690	68
Cu <sub>9</sub> Sn <sub>5</sub>	240	23	77	52	700	63
Co <sub>2</sub> Sn	240	29	71	47	670	72
NiSn <sub>2</sub>	240	42	58	38	710	64
FeCuSn	240	36	64	46	520	68
NiSi <sub>2</sub>	480	19	81	54	830	72
TiSi <sub>2</sub>	360	15	85	37	570	76
TiAl	480	25	75	28	770	75
NiIn <sub>2</sub>	480	16	84	24	650	69
Mg <sub>2</sub> Pb	360	24	76	18	590	71

【0028】比較例1で合成された合金のうち、Ti<sub>2</sub>Snの組成を有する合金粒子断面のSEM写真(iv)およびEPMA像(vおよびvi)をそれぞれ図4に示す。図4は、ポットミルを10日間回転させた後の合金の状態である。(v)および(vi)のEPMA像では濃淡が不均一に現れていることから、実施例1で得られた合金には残存原料が多く含まれており、不均質な合金が得られることがわかる。(iv)のSEM写真からも合金が不均質であることが示唆される。

【0029】以上より、実施例1においては、合成に要する時間が、比較例1の1/120で済むにもかかわらず、比較例1に比べて遙かに均質な材料が得られることがわかる。

【0030】次に、実施例1および比較例1における原料の残存率および合金の回収率を求めた。原料の残存率は、回収した合金のX線回折像を撮影し、粉末原料に帰属されるピークの強度を合金に帰属されるピークの強度で割って100をかけた百分率値として求めた。また、活物質生成率は、100から原料残存率を差し引いた値で示した。さらに、回収率は、回収できた合金の重量を原料の重量で割って100をかけた百分率値として求めた。結果を表1および2に示す。

【0031】表1および2の結果から、比較例1では長時間の合成時間を要したにもかかわらず、実施例1に比べて、原料の残存率が高いこと、また、合金の回収率が低いことがわかる。これに対し、実施例1では、原料残存率が著しく低減しており、いずれの場合も90%以上の合金回収率を示している。

【0032】次に、実施例1および比較例1で得られた合金を用いて、図5に示すような試験セルを作製した。まず、合金7.5g、導電剤としての黒鉛粉末2gおよ

び結着剤としてのポリエチレン粉末0.5gを混合して合剤とした。この合剤0.1gを直径17.5mmの円盤型にプレスして電極51を得、これをケース52の中に置き、その上に多孔性ポリプロピレン製セパレータ53を置いた。次いで、エチレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶媒に1mol/リットルの過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)を溶解させて調製した非水電解質を、セパレータ上から注液した。そして、内側に直径17.5mmの金属リチウム54を張り付け、外周部にポリプロピレン製ガスケット55を配した封口板56でケース52を封口し、試験セルとした。

【0033】得られた試験セルは、0.5mAの定電流で、電極1が金属リチウムの対極に対して0Vになるまでカソード分極(電極1を負極と仮定すると充電に相当)し、続いて電極51が1.5Vになるまでアノード分極(放電に相当)した。このときの結果から、合金1gあたりの初回放電容量を算出した。結果を表1および2に示す。

【0034】その後、カソード分極およびアノード分極をそれぞれ10回繰り返した。そして、試験セルを分解し、電極1を取り出して観察したところ、電極表面に金属リチウムの析出はみられなかった。

【0035】次に、実施例1および比較例1で得られた合金を用いて、図6に示すような円筒形の非水電解質二次電池を以下の手順で作製した。正極活物質であるLiMn<sub>1.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>は、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とCo<sub>3</sub>O<sub>3</sub>とを所定のモル比で混合し、900℃で加熱することによって合成した。さらに、これを100メッシュ以下に分級したものを正極活物質とした。得られた正極活物質100gに対して導電剤としての炭素粉末10g、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンの水性ディ



スパージョンを樹脂成分で8gおよび純水を加え、ペーストにし、チタンの芯材に塗布し、乾燥し、圧延して正極板61を得た。

【0036】負極板62は、合金、導電剤としての黒鉛粉末および結着剤としてのテフロン（登録商標）バインダを重量比で70:20:10の割合で混合し、石油系溶剤を用いてペーストにし、銅の芯材に塗布し、100℃で乾燥して得た。

【0037】スポット溶接にて取り付けた芯材と同材質の正極リード64を有する正極板61と、スポット溶接にて取り付けた芯材と同材質の負極リード65を有する負極板62とを、両極板より幅の広い帯状の多孔性ポリプロピレン製セパレータ63を介在させて積層し、巻回して電極群を得た。そして電極群の上下それぞれにポリプロピレン製の絶縁板66および67を配して電槽68に挿入し、電槽68の上部に段部を形成させた。その後、エチレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶媒に1モル／リットルの過塩素酸リチウムを溶解させて調製した非水電解質を電槽68に注入し、正極端子70を有する封口板69で密閉して円筒形電池を得た。

【0038】得られた電池は、30℃で、充放電電流1mA/cm<sup>2</sup>、充放電電圧範囲2.6~4.3Vで充放電サイクル試験を行った。そして、容量維持率として100サイクル目の容量を1サイクル目の容量で割って100をかけた百分率値を求めた。結果を表1および2に示す。

【0039】表1および表2の結果から、実施例1の合金を用いた電池は、比較例1の合金を用いた電池に比べて、高容量かつ長寿命であることがわかる。また、実施例1の合金を用いた電池は、比較例1の合金を用いた電池に比べて、充放電サイクル特性も向上していた。これは、実施例1の合金における残存原料の含有量が比較例1の合金に比べて極度に少ないためと考えられる。すなわち、実施例1の合金においては、メカニカルアロイングによって活性化されたSn、Si、Alなどの原料がほとんど含まれておらず、これらの原料と電解液との副反応が低減されているものと考えられる。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、残存原料の含有量が少なく、かつ、均一な組成の従来にない負極材料を効率よく得ることができる。また、本発明によれば、高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の負極材料の製造法で使用する金型の一例の縦断面図である。

【図2】本発明の負極材料の製造法における一連の工程を示す図である。

【図3】実施例1で得られた合金粒子断面のSEM写真(i)ならびにEPMA像(ii)および(iii)である。

【図4】比較例1で得られた合金粒子断面のSEM写真(iv)ならびにEPMA像(v)および(vi)である。

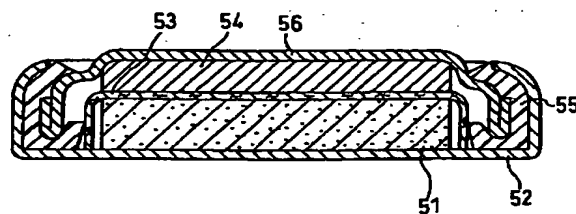
【図5】本発明の負極材料の電極特性を評価するための試験セルの縦断面図である。

【図6】本発明の負極材料の電池特性を評価するための円筒型電池の縦断面図である。

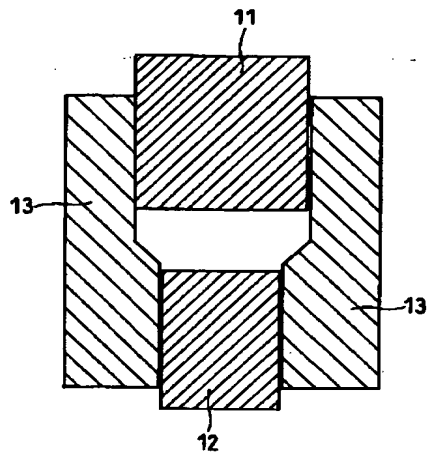
【符号の説明】

- 11 柱状金型
- 12 柱状金型
- 13 外部金型
- 21 原料
- 51 試験電極
- 52 ケース
- 53 セパレータ
- 54 金属リチウム
- 56 封口板
- 61 正極板
- 62 負極板
- 63 セパレータ
- 64 正極リード
- 65 負極リード
- 66 上部絶縁板
- 67 下部絶縁板
- 68 電槽
- 69 封口板
- 70 正極端子

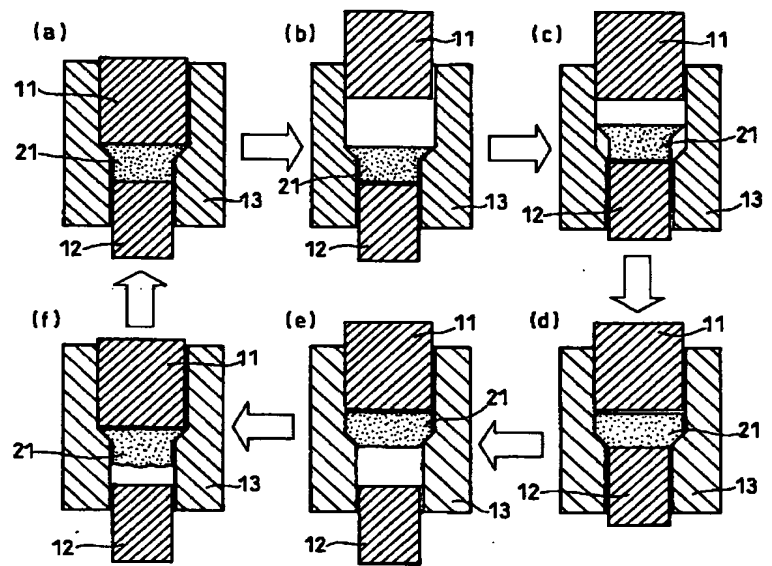
【図5】



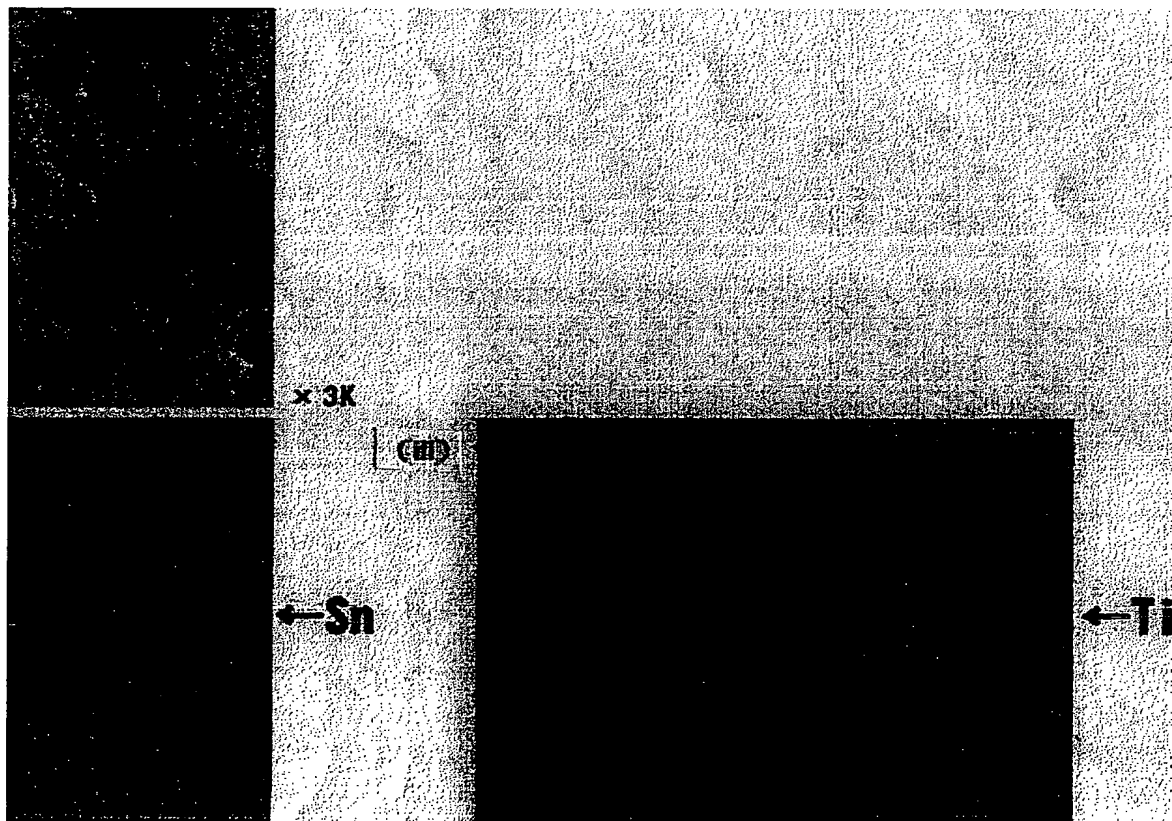
【図1】



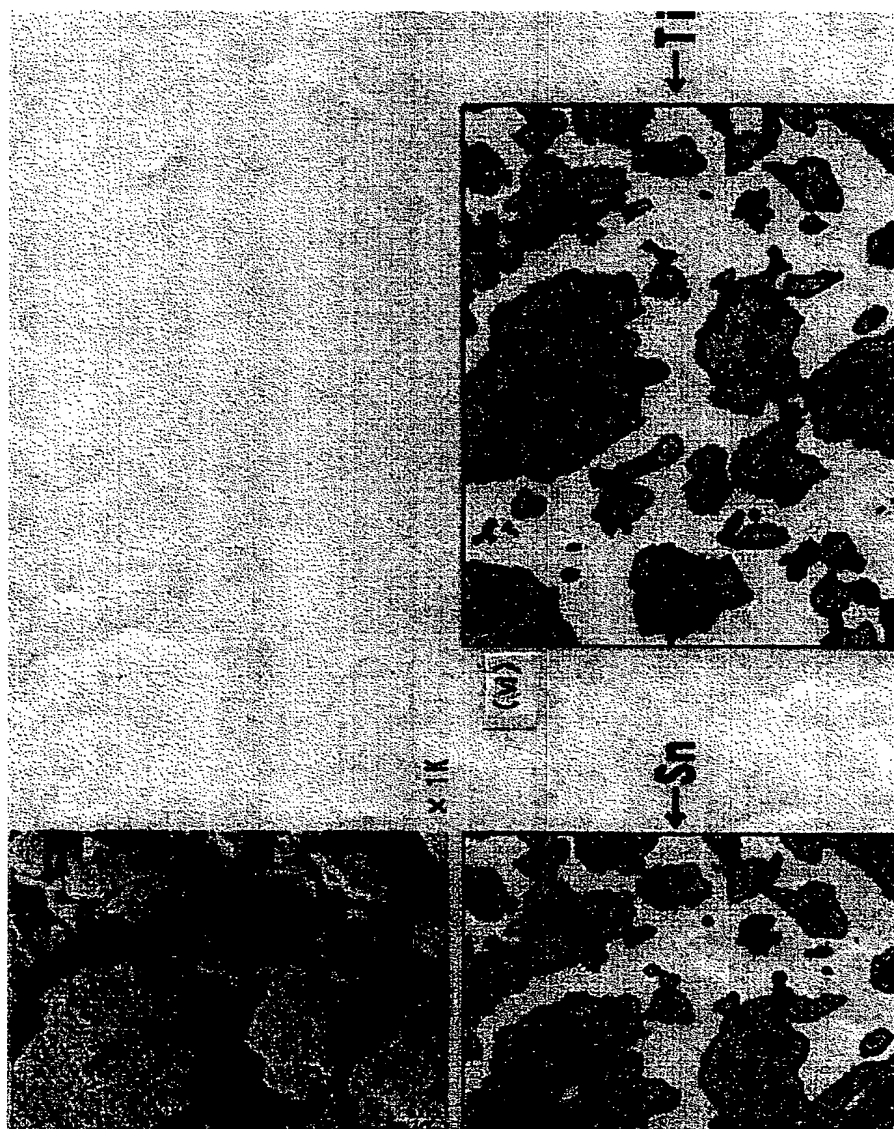
【図2】



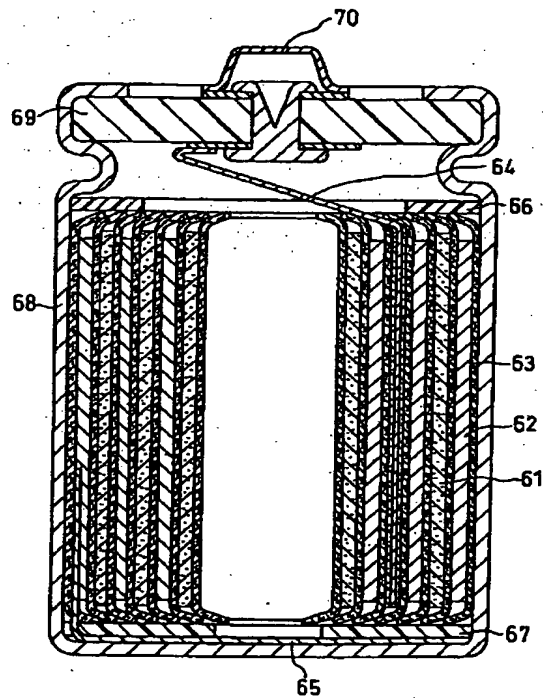
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7		識別記号	F I	テーマコード (参考)
// C 2 2 C	H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D
		4/38		Z
		10/40		Z
	9/02		C 2 2 C	
	11/02			
	13/00			
	14/00			A
	19/03			M
	19/07			M
	28/00			B
38/00	3 0 2	38/00	3 0 2 Z	
(72) 発明者 佐藤 俊忠		(72) 発明者 島村 治成		
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内		大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内		
(72) 発明者 中本 貴之		(72) 発明者 岡村 一広		
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内		大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内		

Fターム(参考) 4K018 AA04 AA06 AA08 AA10 AA25  
AA40 CA13 CA15 KA38  
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL11 AM03  
AM04 AM05 AM07 CJ05 CJ08  
CJ28 CJ30 DJ16 EJ01  
5H050 AA07 AA08 BA17 CA09 CB11  
GA07 GA10 GA27 GA30